

Cycloalkyl carbonates

Patent number: DE2518392

Publication date: 1976-11-04

Inventor: BRUNS KLAUS DIPL CHEM DR RER N; MEINS PETER
DIPL CHEM DR RER N

Applicant: HENKEL & CIE GMBH

Classification:

- **international:** C11B9/00; C11B9/00; (IPC1-7): C07C69/96; A61K7/46

- **europen:** C11B9/00D

Application number: DE19752518392 19750425

Priority number(s): DE19752518392 19750425

Also published as:



US4033993 (A1)

NL7603480 (A)

GB1525821 (A)

FR2308613 (A1)

CH617349 (A5)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE2518392

Abstract of corresponding document: **US4033993**

Carbonic acid esters of the formula wherein R1 is a member having from 8 to 12 carbon atoms selected from the group consisting of alkylcyclohexyl, alkenylcyclohexyl, alkynylcyclohexyl and cycloalkyl, and R2 is a member selected from the group consisting of alkyl having from 1 to 5 carbon atoms, alkenyl having from 2 to 5 carbon atoms and alkynyl having from 2 to 5 carbon atoms, which compounds have pleasing and persistent scents, as well as processes for producing them and perfume compositions containing them.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

51

Int. Cl. 2:

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 69/96

A 61 K 7/46



DT 25 18 392 A 1

11

Offenlegungsschrift

25 18 392

21

Aktenzeichen:

P 25 18 392.0

22

Anmeldestag:

25. 4. 75

43

Offenlegungstag:

4. 11. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Neue Riechstoffe, deren Herstellung sowie diese enthaltende Riechstoffkompositionen

71

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder: Bruns, Klaus, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Dr., 4150 Krefeld; Meins, Peter, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Dr., 4020 Mettmann

4 Düsseldorf, 23.4.1975
Henkelstraße 67

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung
Z-SÜ

2518392

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5152

"Neue Riechstoffe, deren Herstellung sowie diese enthaltende Riechstoffkompositionen"

Es wurde gefunden, daß Kohlensäure-alkyl-cycloalkylester der allgemeinen Formel



in der R_1 einen substituierten Cyclohexylrest oder einen cycloaliphatischen Rest mit 8 - 12 Kohlenstoffatomen und R_2 einen gerad- oder verzweigtkettigen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen darstellen, wertvolle neue Riechstoffe mit sehr natürlicher und komplexer Geruchsnote sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen neuen Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung von Cycloalkanolen der allgemeinen Formel R_1-OH mit Chlorameisensäureestern der allgemeinen Formel $R_2O-COCl$, in denen R_1 und R_2 die vorstehend aufgeführte Bedeutung haben, in wasserfreien, inerten Lösungsmitteln wie z. B. Hexan, Benzol, Toluol in Gegenwart von einem Äquivalent Pyridin als Salzsäureakzeptor bei einer Reaktionstemperatur von 0 - 5°C.

Tertiäre Cycloalkanole wie z. B. 1-Äthinylcyclohexanol werden vorteilhaft zunächst durch Umsetzung mit feinverteiltem Natrium in das Natriumalkoholat überführt und dann mit Chlorameisensäureestern zu den gewünschten Kohlensäureestern umgesetzt.

2518392

Als cyclische Ausgangsalkanole sind z. B. Menthol, Carvomenthol, 1-Äthinylcyclohexanol, trans-3,3,5-Trimethylcyclohexanol, cis-3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclononanol, Cyclodecanol, Cycloundecanol und Cyclo-dodecanol zu nennen. Unter den letztgenannten Cycloalkanolen mit 8 - 12 C-Atomen kommt im Hinblick auf deren Zugänglichkeit dem Cyclooctanol und Cyclododecanol die größte Bedeutung zu.

Als mit den cyclischen Alkanolen umzusetzende Reaktionspartner sind z. B. Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäure-äthylester, Chlorameisensäurepropylester, Chlorameisensäure-i-propylester, Chlorameisensäure-n-butylester, Chlorameisensäure-i-butylester, Chlorameisensäure-tert.-butylester, Chlorameisensäure-amylester, Chlorameisensäure-allylester, Chlorameisensäure-propargylester zu nennen. Unter diesen kommt dem Chlorameisensäuremethylester und Chlorameisensäure-äthylester die größte Bedeutung zu, da mit ihnen die geruchsstarksten Produkte erhalten werden.

Als erfindungsgemäße neue Riechstoffe sind demnach z. B. Kohlensäuremethylester, -carvomenthylester, -1-äthinylcyclohexylester, -trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclooctylester, -cyclononyester, cyclodecylester, -cycloundecylester, cyclododecylester, Kohlensäureäthyl-menthylester, -carvomenthylester, -1-äthinylcyclohexylester, -trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclooctylester, -cyclononyester, -cyclodecylester, -cycloundecylester, -cyclododecylester, Kohlensäurepropyl-menthylester, -1-äthinylcyclohexylester, -trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclooctylester, -cyclododecylester, Kohlensäure-i-propyl-1-äthinylcyclohexylester, -cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclo-octylester, -cyclo-decylester, -cyclo-undecylester, cyclo-dodecylester, Kohlensäure-tert.butyl-1-äthinylcyclohexylester, -cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclo-octylester, -cyclo-dodecylester, Kohlensäureamyl-trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester,

2518392

-cyclooctylester, -cyclo-nonylester, -cyclo-dodecylester, Kohlensäureallyl-1-äthinal-cyclohexylester, -cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclooctylester, -cyclododecyl-ester, Kohlensäurepropargyl-trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclooctylester, -cyclododecylester zu nennen.

Unter den vorstehend genannten, als neue Riechstoffe geeigneten Verbindungen kommt den Produkten Kohlensäuremethyl-1-äthinal-cyclohexylester, -cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclooctylester, Kohlensäureäthyl-trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester, -cyclooctylester die größte Bedeutung zu.

Die erfindungsgemäßen neuen Riechstoffe zeichnen sich durch besonders intensive und nachhaltige blumige, krautige, fruchtige und frische Geruchsnoten von hoher Geruchsqualität und Geruchsfülle aus. Ein weiterer Vorteil der neuen Geruchsstoffe ist ihre sehr gute Kombinationsfähigkeit zu neuartigen Geruchsnuancen und ihre besondere Haftfestigkeit.

Die erfindungsgemäßen neuen Riechstoffe können mit anderen Riechstoffen in verschiedensten Mengenverhältnissen zu neuen Riechstoffkompositionen gemischt werden. Im allgemeinen wird sich jedoch der Anteil der neuen Riechstoffe in den Riechstoffkompositionen in den Mengen von 1 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Komposition bewegen. Derartige Kompositionen können direkt als Parfüm oder auch zur Parfümierung von Kosmetika, wie Cremes, Lotionen, Duftwässern, Aerosolen, Toilettenseifen usw. dienen. Sie können aber auch, wie dies auch bei den neuen Verbindungen selbst möglich ist, zur Geruchsverbesserung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel, Textilbehandlungsmittel usw. eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

2518392

Beispiele

Zunächst wird die Herstellung der neuen Riechstoffe beschrieben.

Beispiel 1Kohlensäuremethylecyclooctylester

Zu einer Lösung von 25,6 g Cyclooctanol, 15,8 g absolutem Pyridin in 150 ml trockenem Benzol wurde unter äußerer Kühlung bei 0 - 5°C 18,9 g Chlorameisensäuremethylester unter Röhren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, vom ausgefallenen Pyridinhydrochlorid abgesaugt und die Benzolphase mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rohester im Vakuum über einer Vigreux-Kolonne destilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit mit krautig-grüner, sehr natürlicher und komplexer Duftnote erhalten, die sich durch einen starken und lang haftenden blumigen Jasmingeruch auszeichnet.

Kennzahlen:

Siedepunkt: 47°C bei 0,01 mm Hg
 Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4580$
 IR (Film): 1735, 1445, 1275, 945, 800 / cm
 NMR (CCl₄): $\delta = 1,60$ (m), 14 H; 3,7 (s), 3 H
 $(-\text{OCH}_3)$; 4,75 (m), 1 H ppm

Beispiel 2Kohlensäureäthylecyclooctylester

Das Produkt wurde entsprechend Beispiel 1 durch Umsetzung von Cyclooctanol mit Chlorameisensäureäthylester gewonnen und stellt eine farblose Flüssigkeit dar.

Geruch: blumig, süß, fruchtig, sehr natürlich und komplex, Pfeifenstrauch-Note
Siedepunkt: 55°C bei 3,0 mm Hg
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4572$
IR (Film): 1730, 1450, 1265, 953, 790 / cm
NMR (CCl₄): δ = 1,27 (t), J = 7 Hz, 3 H (C-CH₃);
 1,57 (m), 14 H; 4,08 (q), J = 7 Hz,
 2 H (O-CH₂-C); 4,75 (m), 1 H (CH-O-) ppm.

Beispiel 3

Kohlensäuremethylethyl-trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester

Die Darstellung erfolgte analog Beispiel 1 aus trans-3,3,5-Trimethylcyclohexanol und Chlorameisensäuremethylester.

Geruch: erdig, fruchtig, sehr natürlicher Geruch, Waldboden- bzw. Humusnote
Siedepunkt: 88°C bei 3,2 mm Hg; farblose Flüssigkeit
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4428$
IR (Film): 1750, 1445, 1275, 1240, 1180, 930 / cm
NMR (CCl₄): δ = 3,65 (s), 3 H (OCH₃); 4,87 (m), 1 H (CH-O) ppm

Beispiel 4

Kohlensäureäthyl-trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester

Die Darstellung erfolgte gemäß den Angaben in Beispiel 1 aus trans-3,3,5-Trimethylcyclohexanol und Chlorameisensäureäthylester.

Geruch: fruchtig, camphrig, ähnlich Piconia, für Cedernnoten geeignet
Siedepunkt: 56°C bei 0,01 mm Hg; farblose Flüssigkeit
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4412$
IR (Film): 1740, 1375, 1270, 1240, 1180, 1010 / cm
NMR (CCl₄): δ = 1,32 (t), J = 7 Hz, 3 H; 4,17 (q), J = 7 Hz, 2 H; 4,95 (m), 1 H ppm

Beispiel 5Kohlensäuremethyl-cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester

Die Darstellung erfolgte analog Beispiel 1 aus cis-3,3,5-Trimethylcyclohexanol und Chlorameisensäuremethyl-ester.

Geruch:	sehr natürlich, frisch, metallisch, für künstliches Neroli-Petitgrain-Palmarosaöl geeignet
Siedepunkt:	60°C bei 0,1 mm Hg; farblose Flüssigkeit
Brechungsindex:	$n_D^{20} = 1,4401$
IR (Film):	1750, 1445, 1270, 1240, 960 / cm
NMR (CCl ₄):	$\delta = 3,6$ (s), 3 H; 4,66 (m), $J_{ae} = 4,5$ Hz, $J_{aa} = 11,5$ Hz, 1 H ppm

Beispiel 6Kohlensäuremethyl-1-(äthiny1)-cyclohexylester

Zu einer gerührten und auf 0 - 5°C gekühlten Suspension von 5,5 g feinverteiltem Natrium in 50 ml absolutem Toluol und 250 ml Benzol wurde eine Lösung von 36,0 g 1-Äthiny1-cyclohexanol in 50 ml Benzol langsam eingetropft und bis zur vollständigen Umsetzung bei Raumtemperatur gerührt. Zum gebildeten Natriumsalz wurden dann unter Kühlung 26,0 g Chlorameisensäuremethyleneester hinzugefügt. Man lässt 12 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rohester über eine 20 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Der so erhaltene Kohlensäuremethyl-1-(äthiny1)-cyclohexylester stellt eine farblose Flüssigkeit mit fruchtigem, krautigem komplexen Geruch und einer ausgeprägten Dill-Note dar und besitzt folgende Kennzahlen:

Siedepunkt:	47°C bei 3,5 mm Hg
Brechungsindex:	$n_D^{20} = 1,4630$
IR (Film):	3280, 2940, 2110, 1755, 1440, 1280, 1245, 1020 / cm
NMR (CCl ₄):	$\delta = 1,1 - 2,4$ (m), 10 H; 2,55 (s) 1 H (C≡CH); 3,7 (s), 3 H (OCH ₃) ppm

7
2518392

Alle in den vorstehenden Beispielen aufgeführten Verbindungen haben natürliche blumige, krautige, fruchtige, frische Geruchsnoten mit ausgeprägter Haftfestigkeit, die sie für die Herstellung der verschiedensten Riechstoffkompositionen geeignet machen. Derartige Kompositionen können zur Parfümierung der verschiedensten Produkte, wie Kosmetika, Waschmittel, Seifen, aber auch technischen Produkten in Konzentrationen von etwa 0,05 bis 2 Gewichtsprozent verwendet werden. Nachfolgend werden Beispiele für Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen neuen Riechstoffen aufgeführt.

Beispiel 7

Riechstoffkomposition "Jasmin"

Kohlensäuremethylcyclooctylester	230	Gew.-Teile
Benzylacetat	350	"
Linalool	60	"
Linalylacetat	60	"
Hydroxycitronellal	60	"
Ylangöl I	40	"
Aurantesin B, H&R	25	"
Hedion, Firmenich	25	"
Lilial L.G.	20	"
Benzylsalicylat	35	"
Geranylacetat	25	"
Aldehyd C 14 sog. 10 %	15	"
Isoraldein 70 L.G.	15	"
Paracresylphenylacetat 10 %	15	"
Phenyläethylacetat	20	"
Indoflor H&R	5	"

Beispiel 8Holzbase

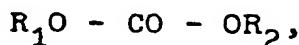
Kohlensäureäthyl-trans-3,3,5,-	500	Gew.-Teile
trimethylcyclohexylester	100	"
Oryclon	100	"
Vetiverylacetat	100	"
Sandelholzöl	50	"
Isoraldein 70	50	"
Guajylacetat	50	"
Cumarin	50	"
Phenyläthylalkohol	50	"

Beispiel 9Seifenparfüm

Limonen	450	Gew.-Teile
Kohlensäureäthylcyclooctylester	325	"
Methylanthralinat	100	"
Indol	5	"
Bergamottöl	70	"
Tolubalsam	50	"

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R_1 einen substituierten Cyclohexylrest oder einen cycloaliphatischen Rest mit 8 - 12 Kohlenstoffatomen und R_2 einen gerad- oder verzweigtkettigen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen darstellen.

2. Verbindungen der genannten allgemeinen Formel nach Anspruch 1, in der R_1 ein 1-Äthinyl-, cis-3,3,5-Trimethyl-, trans-3,3,5-Trimethyl-cyclohexylrest ist.
3. Verbindungen der genannten allgemeinen Formel nach Anspruch 1, in der R_1 ein Cyclooctyl- oder Cyclo-dodecylrest ist.
4. Verbindungen der genannten allgemeinen Formel nach Anspruch 1 - 3, in der R_2 ein Methyl- oder Äthylrest ist.
5. Kohlensäuremethylecyclooctylester.
6. Kohlensäureäthylecyclooctylester.
7. Kohlensäuremethyl-trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester.
8. Kohlensäureäthyl-trans-3,3,5-trimethylcyclohexylester.
9. Kohlensäuremethyl-cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester.
10. Kohlensäuremethyl-1-(äthinyl)-cyclohexylester.

10

2518392

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



gemäß Ansprüchen 1 - 10 durch Umsetzen von Cycloalkanolen der allgemeinen Formel R_1OH mit Chlorameisensäureestern der allgemeinen Formel $R_2O-COCl$, in denen R_1 und R_2 die vorgenannte Bedeutung haben, in wasserfreien inerten organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von einem Äquivalent Pyridin bei einer Reaktionstemperatur von 0 - 5°C und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in üblicher Weise.

12. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 - 10 als Riechstoffe.

13. Riechstoffkompositionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen nach Anspruch 1 - 10 neben anderen Riechstoffen.

14. Riechstoffkompositionen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindungen nach Anspruch 1 - 10 in einer Menge von 1 - 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Komposition, enthalten.

609845/1083